

[Russia – Coat of Arms]

(19) RU (11) 2 133 727 (13) C1

(51) IPS⁵ C 07 C 9/02, C 01 B 31/02

RUSSIAN PATENT & TRADEMARK
AGENCY

(12) DESCRIPTION OF INVENTION FOR
PATENT OF RUSSIAN FEDERATION

(21), (22) Patent application: 98101593/04; Application date: January 12, 1998

(24) Effective date of patent: January 12, 1998

(46) Publication date: July 27, 1999

(56) References: Jien Chen, Rui-Fang Cai et al. Isomerically Pure Organo[60]fullerenes from C602- Salt: Synthesis and Characterization of 1-Benzyl-2-hydro[60]fullerene, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, 15, 1553-1554 pp. Yi-Zhong An, George A. Ellis et. al. A Methodology for the Reversible Solubilization of Fullerenes. J. Org. Chem., 1995, 80, 6353-6361 pp. US 5177248 A. January 05, 1993. RU 2085484 C1, July 27, 1997

(98) Address correspondence to:
Patent Group, Institute for Petrochemistry & Catalysis with Pilot Plant,
Bashkortostan Academy of Sciences
141 Prospekt Oktiabrya, Ufa, Bashkir Republic,
450075, Russia

(71) Applicant: Institute for Petrochemistry & Catalysis with Pilot Plant,
Bashkortostan Academy of Sciences

(72) Inventors: Dzhemilev U.M., Ibragimov A.G., Khafizova L.O, Kunakova R.V.,
Vasiliev Yu.V., and Tuktarov R.F.

(73) Holder of Patent : Institute for Petrochemistry & Catalysis with Pilot Plant,
Bashkir Academy of Sciences [Is Bashkortostan something new? My atlas says
"Bashkir"]

(54) A METHOD TO PRODUCE ETHYL-CONTAINING [60] FULLERENES

(57) **Abstract.**

The invention pertains to production of previously unknown hydrocarbon compounds, specifically ethyl-containing fullerenes of $Et_nC_{60}H_n$ general formula, where $n = 1 - 4$, and C_{60} is a new allotropic carbon modification. The resulting compounds may be applied in fine organic synthesis, and also as initial intermediate products for production of biologically active substances for medical and agricultural applications as well as additives for oils. The essence of the method consists of the interaction of a toluene solution of fullerene with the excess of a solution of ethyl magnesium bromide (Et_2MgBr) or ethyl magnesium chloride ($EtMgCl$) in ether solution in the presence of a zircon-acen dichloride (Cp_2ZrCl_2) catalyst which is selected in the amount of in 1 to 3 molar percent with respect to the $EtMgHal$. The molar ratio of $C_{60} : EtMgHal = 1 : (30 - 300)$. The process is carried out in an argon atmosphere over a period of 8 to 16 hrs under normal conditions; the process is followed by processing of the reaction mass with 5 % aqueous hydrochloric acid.

1 table.



(19) RU (11) 2 133 727 (13) С1
(51) МПК⁶ С 07 С 9/02, С 01 В 31/02

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 98101593/04, 12.01.1998

(24) Дата начала действия патента: 12.01.1998

(46) Дата публикации: 27.07.1999

(56) Ссылки: Jian Chen, Rui-Fang Cai, et al. "Isomerically Pure Organo[60] fullerenes from C₆₀-2 salt: Synthesis and Characterization of 1-Benzyl-2-hydro[60] fullerene", J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, 15, с. 1553-1554 Yi-Zhong An, George A. Ellis, et al "A Methodology for the Reversible Solubilization of Fullerenes" J. Org. Chem., 1995, 60, с. 6353-6361. US 5177248 A, 05.01.93. RU 2085484 С1, 27.07.97.

(98) Адрес для переписки:
450075, Уфа, пр.Октября 141, Институт
нефтехимии и катализа с опытным заводом АН
РБ, Патентная группа

(71) Заявитель:

Институт нефтехимии и катализа с опытным
 заводом АН Республики Башкортостан

(72) Изобретатель: Джемилев У.М.,
Ибрагимов А.Г., Хафизова Л.О., Кунакова
Р.В., Васильев Ю.В., Туктаров Р.Ф.

(73) Патентообладатель:

Институт нефтехимии и катализа с опытным
 заводом АН Республики Башкортостан

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛСОДЕРЖАЩИХ ФУЛЛЕРЕНОВ С₆₀

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению
новых углеводородных соединений, а именно
этилсодержащих фуллеренов общей
формулы E_nC₆₀H_n, где n = 1-4; C₆₀ - новая
аллотропная модификация углерода.
Полученные соединения могут найти
применение в тонком органическом синтезе, а
также в качестве исходных полупродуктов при
получении биологически активных веществ
для медицины и сельского хозяйства,
присадок к маслам. Сущность способа

заключается во взаимодействии толуольного
раствора фуллера с избытком эфирного
раствора этилмагнийбромида (E₂MgBr) или
этилмагнийхлорида (E₂MgCl) в присутствии
катализатора цирконацандихлорида
(Cr₂ZrCl₂), который берут в количестве 1-3
мол.% по отношению к E₂MgHal . Мольное
соотношение C₆₀ : E₂MgHal = 1 : (30-300).
Процесс ведут в атмосфере аргона, при
нормальных условиях в течение 8-16 ч, с
последующей обработкой реакционной массы
5%-ной водной соляной кислотой. 1 табл.

RU 2 1 3 3 7 2 7 С 1

RU 2 1 3 3 7 2 7 С 1



(19) RU (11) 2 133 727 (13) C1
(51) Int. Cl. 6 C 07 C 9/02, C 01 B 31/02

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 98101593/04, 12.01.1998

(24) Effective date for property rights: 12.01.1998

(46) Date of publication: 27.07.1999

(98) Mail address:

450075, Ufa, pr.Oktjabrja 141, Institut
neftekhimii i kataliza s optynym
zavodom AN
RB, Patentnaja gruppa

(71) Applicant:
Institut neftekhimii i kataliza s optynym
zavodom AN Respubliki Bashkortostan

(72) Inventor: Dzhemilev U.M.,
Ibragimov A.G., Khafizova L.O., Kunakova
R.V., Vasil'ev Ju.V., Tuktarov R.F.

(73) Proprietor:
Institut neftekhimii i kataliza s optynym
zavodom AN Respubliki Bashkortostan

(54) METHOD OF SYNTHESIS OF ETHYL-CONTAINING C₆₀-FULLERENES

(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry, chemical technology. SUBSTANCE: Invention relates to the synthesis of novel hydrocarbon compounds, namely, ethyl-containing fullerenes of the general formula Et_nC₆₀H_n, where n = 1-4; C₆₀ - a new allotropic modification of carbon. Method involves an interaction of fullerene toluene solution with an excess of ethylmagnesium bromide (Et₂MgBr) or ethylmagnesium chloride (EtMgCl) ether solution in the presence of zirconocene

dichloride (Cp₂ZrCl) as a catalyst which is taken at amount 1-3 mole% with respect to EtMgHal. The mole ratio C₆₀ : EtMgHal = 1:(30-300). Process is carried out under argon atmosphere, at normal condition for 8-16 h followed by treatment of reaction mass with 5% aqueous hydrochloric acid. Synthesized compounds can be used in fine organic synthesis and as the parent semiproducts for producing biologically active substances for medicine, agriculture and oil addition agents. EFFECT: Improved method of synthesis. 1 tbl

RU

2 1 3 3 7 2 7

C1

RU 2 1 3 3 7 2 7 C1

Изобретение относится к способам получения новых углеводородных соединений, конкретно, к способу получения этилсодержащих фуллеренов общей формулы (I):

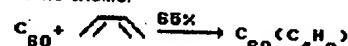


где $n = 1-4$; C_{60} - новая аллотропная модификация углерода.

Полученные соединения могут найти применение в тонком органическом синтезе, а также в качестве исходных полупродуктов при получении биологически активных веществ для медицины и сельского хозяйства, современных присадок к маслам.

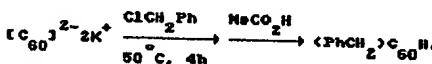
Известен способ ([1], Y. - Z.An, G.A.Ellis, A.L. Viado, Y.Rubin. J.Org. Chem., 1995, 60, 6353-6361)

получения циклопексенфуллерена взаимодействием толуольного раствора фуллерена с бутадиеном при температуре 125°C по схеме:



По известному способу не могут быть получены этилсодержащие фуллерены (I).

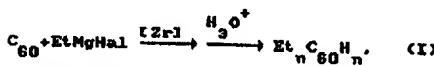
Известен способ ([2], J.Chem.R. F.Cai,Z. - E. Huang, H. - M.Wu,S.-K. Jiang, Q. F. Shao. J.Chem.Soc., Chem.Commun., 1995, 1553-1554) получения 1-бензил-2-гидро[60]фуллерена взаимодействием калиевой соли фуллерена с бензилхлоридом в ТГФ при температуре 50 °C в течение 4 часов с последующей обработкой реакционной массы уксусной кислотой по схеме:



Известный способ не позволяет получать этилированные фуллерены.

Таким образом, в литературе практически отсутствуют сведения по синтезу этилсодержащих фуллеренов (I) общей формулы $Et_nC_{60}H_n$, где $n = 1-4$.

Предлагается новый способ синтеза этилсодержащих фуллеренов. Сущность способа заключается во взаимодействии толуольного раствора фуллерена (C_{60}) с избытком эфирного раствора этилмагнийбромида ($EtMgBr$) или этилмагнийхлорида ($EtMgCl$), взятыми в мольном соотношении C_{60} : $EtMgHal = 1: (30-300)$, предпочтительно 1 : 150, в присутствии катализатора цирконацандихлорида (Cp_2ZrCl_2) в количестве 1 - 3 мол.% по отношению к $EtMgHal$, предпочтительно 2 мол. %, в атмосфере аргона при комнатной температуре (22 - 23°C) и нормальном давлении в течение 8 - 12 часов, предпочтительно 12 часов, с последующей обработкой реакционной массы 5% водной HCl. Выход этилсодержащих фуллеренов 72-90%. Реакция протекает по схеме:



Hal = Br, Cl; $n = 1-4$

Этилмагнийгалогениды ($EtMgHal$) берут в значительном избытке по отношению к фуллерену C_{60} с целью введения в молекулу фуллерена большего числа этильных групп.

Снижение количества $EtMgHal$ по отношению к C_{60} приводит к уменьшению выхода целевых продуктов, а также к снижению вводимых в молекулу фуллерена этильных групп. Изменение соотношения исходных реагентов в сторону увеличения содержания $EtMgHal$ по отношению к C_{60} не приводит к существенному повышению выхода целевых продуктов, а также увеличению количества вводимых в молекулу фуллерена этильных групп.

Проведение указанной реакции в присутствии катализатора Cp_2ZrCl_2 больше 3 мол. % не приводит к существенному увеличению выхода целевых продуктов. Использование катализатора Cp_2ZrCl_2 менее 1 мол.% снижает выход этилсодержащих фуллеренов, что связано, возможно, со снижением катализитически активных центров в реакционной массе. Опыты проводили при комнатной температуре. При более высокой температуре, например 60°C не наблюдается значительного увеличения выхода целевых продуктов, при меньшей температуре, например 0°C, снижается скорость реакции. Реакцию проводили в растворе толуола, т.к. он является лучшим растворителем для фуллерена. Исходные магнийорганические соединения синтезировали в эфире, т.к. он является лучшим растворителем для реагентов Гриньера.

Существенные отличия предлагаемого способа.

Предлагаемый способ базируется на использовании в качестве исходных реагентов этилмагнийгалогенидов ($EtMgBr$ или $EtMgCl$) и фуллерена C_{60} , реакция протекает в смеси ароматического (толуол) и эфирного растворителя в присутствии катализатора Cp_2ZrCl_2 . В известном способе используются бензилхлорид и калиевая соль фуллерена в растворе тетрагидрофурана.

Предлагаемый способ позволяет получать этилсодержащие фуллерены общего формулы $Et_nC_{60}H_n$ с числом этильных заместителей от 1 до 4, синтез которых в литературе не описан.

Способ поясняется следующими примерами.

Пример 1. В стеклянный реактор объемом 100 мл, установленный на магнитной мешалке, в атмосфере аргона при комнатной температуре помещают 0.05 ммоль фуллерена C_{60} , 40 мл сухого толуола, 7.5 ммоль $EtMgBr$ (1.2М эфирный раствор) в 20 мл эфира и катализатора Cp_2ZrCl_2 в количестве 0.15 ммоль (2 мол.% по отношению к $EtMgBr$), перемешивают 12 часов при комнатной температуре (22-23°C), реакционную массу обрабатывают 5% водной HCl, экстрагируют толуолом, сушат $MgSO_4$, растворитель упаривают. Получают этилзамещенные фуллерены общего формулы $Et_nC_{60}H_n$ с числом этильных групп от 1 до 4 с общим выходом 81%.

Спектральные характеристики

этилсодержащих фуллеренов (I): Спектр ПМР (8, м.д.): 0.92 - 1.30 м.д. (CH_3 , этильные), 1.36 - 1.98 м (CH_2 , этильные), 4.38 - 5.22 м (CH , фуллереновые).

Масс-спектр отрицательных ионов этилированных фуллеренов (I) состоит из следующих массовых линий: 750 ($Et_1C_{60}H_1$),

780 ($\text{Et}_2\text{C}_{60}\text{H}_2$), 810 ($\text{Et}_3\text{C}_{60}\text{H}_3$), 840 ($\text{Et}_4\text{C}_{60}\text{H}_4$).
Другие примеры, подтверждающие способ, приведены в таблице.

Реакции проводили при комнатной температуре (22-23°C). Повышение температуры нецелесообразно, т.е. не наблюдается значительного увеличения выхода целевых продуктов. При более низкой температуре снижается скорость реакции. В качестве растворителя целесообразно использовать толуол и эфир, т.к. в них наибольшая растворимость соответственно фуллерена C_{60} и EtMgHal .

Литература

1. Y. - Z. An, G.A. Ellis, A.L. Viado, Y. Rublin, J.Org. Chem., 1995, 60, 6353-6361.
2. J.Chen, R. - F.Cai, Z. - E.Huang,

H.-M.Wu, S.-K.Jiang, Q.-F.Shao, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, 1553-1554.

Формула изобретения:

Способ получения этилсодержащих фуллеренов C_{60} , отличающийся тем, что толуольный раствор фуллерена (C_{60}) взаимодействует с избытком эфирного раствора этилмагнийбромида (EtMgBr) или этилмагнийхлорида (EtMgCl) в мольном соотношении $\text{C}_{60} : \text{EtMgHal} = 1 : (30 - 300)$ в присутствии катализатора цирконацендихлорида (Cp_2ZrCl_2), взятого в количестве 1 - 3 мол.% по отношению к EtMgHal , в атмосфере аргона, при нормальных условиях в течение 8 - 16 ч с последующей обработкой реакционной массы 5%-ной водной соляной кислотой.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

4

Таблица I

№ п/п	Исходный р/п EtMgHal	Мольное соотно- шение $\text{C}_60 : \text{EtMgHal}$, ммоль	Кол-во Cp_2ZnCl_2 по отноше- нию к EtMgHal , моль %	Вре- мя реак- ции, час	Общий вы- ход этил- содержа- щих фул- леренов %,
1	2	3	4	5	6
1	EtMgBr	0.05:7.5	2	12	81
2	"	0.05:15	2	12	88
3	"	0.05:1.5	2	12	75
4	"	0.05:7.5	3	12	90
5	"	0.05:7.5	1	12	72
6	"	0.05:7.5	2	16	86
7	"	0.05:7.5	2	8	74
8	EtMgCl	0.05:7.5	2	12	79

RU 2133727 C1

RU 2133727 C1